

## 明細書

## コロイド結晶およびコロイド結晶ゲルの作製方法、および、そのための装置

## 技術分野

本発明は、光学素子としての利用が期待される単結晶性の良いコロイド結晶、および、コロイド結晶ゲルの作製方法、および、この方法を実施する作製装置に関する。

## 背景技術

粒径の良く揃った微粒子が溶媒に分散されたコロイド溶液（以下、単に「コロイド溶液」と言う）において、微粒子の濃度を高め、溶媒中のイオン濃度を下げるなどの条件を整えてやると、微粒子が三次元的に周期配列して結晶様の構造を形成する状態をとるようになることができる。このような状態にあるコロイド溶液のことをコロイド結晶（例えば、非特許文献1参照）と呼んでいる。このようなコロイド結晶はいわゆるフォトニック結晶（例えば、非特許文献2、非特許文献3参照）の1種であり、光に対して特異な光学現象を発現することから、光学素子としての応用が考えられ、近年注目されている。特に、光学素子としての実用化を考慮して、コロイド結晶の流動性を積極的に抑えること、そのためコロイド結晶全体を高分子ゲルで固定化することが提案されている（例えば、特許文献1ないし5、非特許文献4ないし5を参照）。

通常、コロイド結晶は、数ミリ以下のサイズの結晶ドメインが集合した多結晶状態で得られるが、このようなコロイド結晶の単結晶を作製する方法として、従来技術で講じられている手段は、コロイド結晶状態にあるコロイド溶液を平行な面の間の狭い間隙に注入し、その対向する平行な面を相対的に振動させ、その振動の振幅を二つの面の間隙と同じ程度に設定することによって単結晶性の良いコロイド結晶を生成させるものであった（特許文献5）。

この方法は、プレート面を特定の振幅幅、つまり、二つのプレート面間の狭小な間隙と同じ振幅幅となるよう振動運動させることを要件事項とするものであるが、この振動運動は具体的にはコロイド溶液を50～100ミクロンの間隙に設定した2つのガラスプレートの間に注入し、ステッピングモーター及び直線並進装置により一方のプレートを他方のプレートに対して相対的に移動せることにより行う。その場合のプレートの振動数はコロイドのブラウン運動より大きい値、振幅はプレート間隙と等しく設定して正確に直線側方振動を発生させることにより行なうものである。

このように、この方法は二枚のプレートを一定の微小間隔で正確に平行に保持しながら、かつ、微小な振幅に制御して相対的に振動運動せるものであるから、

これを実施する装置を設計するにはきわめて高度な設計を必要とする。また、使用時においてもきわめて緻密で正確な制御が要求され、これを厳格に所定どおりに設計し、制御することは、簡単なことではない。もし、これらの精度や、条件が違った場合、例えば振幅幅が変動したり、設定範囲を超えて設定されたりすると、単結晶性の良いコロイド結晶の生成が極めて困難となったり、不完全なコロイド結晶となるといった不都合が生ずることが予想される。また、以下の点で新たな問題を抱えているものである。すなわち、この装置でコロイド結晶を作製するためには、二枚のプレートは相対的に可動とする設計としなければならないが、一方では、二枚のプレートを相対的に動かすことは結晶を破壊する要因ともなり、その動作には、きわめて難しいタイミングが要求される。特に、プレート内の狭小空間内で結晶が生成された後においては、極めて振動に弱い状況を克服する具体的方策が必要とされるものであるところ、これについて充分な開示がない。

さらに、この方法においては、振動回数は100から1000回を要し、また、振動周期は1Hz程度の典型例においては、結晶形成には1分余り、ないし、十数分の時間が必要なこととなる場合も生じ、その間は原料溶液の濃度は一定に保たれていなければならず、液漏れは許されず、外気との接触も十分遮断されている必要がある。仮に、コロイド結晶の作製中に、液漏れ、分散液の蒸発があると、作製条件が変動し、一定の品質を有するコロイド結晶を担保することが困難となり、再現性等の点で大いに問題となる。すなわち、上記先行技術における装置には、そのための特別の対策を講じなくてはならないところこれらの点については、具体的にどのような対策を講ずればよいのか言及、開示がない。このように、前記文献に開示された振動剪断による方法は、技術的にみて不明な部分が多くあり、これらについてはすべて後顧に委ねられていると言う外はなく、現時点ではコロイド結晶作製技術としては開示不十分であり、総じて再現性の担保しづらい、完成度の高い手法とは言えないものであった。

これに対して、本発明者等は、前記先行技術、すなわちプレートを極めて微小な振幅に正確にコントロールして振動運動させることによって振動剪断させる解決手段とは全く異なる解決手段によってコロイド結晶を生成させることを先に提案した。すなわち、本発明者等が提案した解決手段は、コロイド結晶作製容器を平行な面によって画成された狭小なキャピラリー空間に設定するだけではなく、屈曲路を有する空間に設定すると共に、結晶化する際の操作は、プレートを微小な振動幅に運動させることによる振動剪断方式と異なり、コロイド溶液をシリジ操作によって、屈曲路を形成した空間内に一挙に押しだして結晶化させるものである。

この方法は、前記微小な振動による振動剪断方式では排除されている強い力に基づく剪断流動をコロイド溶液に与えるものであり、これによって、平板状のキャピラリー内にセンチメートルサイズに及ぶ巨大な単結晶ドメインを、瞬間的な

单一の動作で形成させることに成功し、これに基づいて先に特許出願した（特許文献6）。さらに、この方法の実施を容易にしたコロイド単結晶作製・保存用容器およびそれを用いた単結晶化方法を発明し、特許出願した（特許文献7）。本発明者らによって提案されたこれら一連の発明によって、コロイド結晶の製造技術は、前記従前の作製手段等に比し問題が解消され、はるかに容易に製造しやすくなった。

なお、前述したゲル化結晶については、コロイド結晶の原料溶液にあらかじめ高分子モノマーと架橋剤と重合開始剤を添加しておき、結晶化工程に引き続き、加熱あるいは光照射等によって重合を起こさせてコロイド結晶全体を高分子ゲルで固定化し、コロイド結晶ゲルとし、これによって、ゲル化前の状態のままに置かれたものに比し、一層安定な光学素子とするものである。

非特許文献1： 東京化学同人、日本化学会編「コロイド化学I」p. 119～123ページ（第7章7. 2節コロイド結晶）

非特許文献2： コロナ社 藤井・井上訳「フォトニック結晶」（発行2000年10月23日）

非特許文献3： 岩波書店「理化学辞典第5版」（フォトニック結晶の項）（第4刷、発行2000年4月25日）

非特許文献4： Asher et al. J. Am. Chem. Soc. Vol. 116, 1994, p. 4997-4998

非特許文献5： Jethmalani and Ford, Chem. Mater. Vol. 8, 1996, p. 2138-2146.

特許文献1： 米国特許第5、281、370号明細書

特許文献2： 米国特許第6、187、599号明細書

特許文献3： 米国特許第5、898、004号明細書

特許文献4： EP0482394A2

特許文献5： 特表平3-504462号公報

特許文献6： 特開2002-028471号公報

特許文献7： 特開2003-212700号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

しかしながら、前記特許文献5を始めとする各文献に記載の従来のコロイド結晶作製技術、あるいはこれら各文献に記載の従来技術を前提技術としてなされた本発明者ら提案による先の出願に係る特許文献6ないし7に記載されたコロイド結晶作製法は、その良否が習熟した熟練者の技能に強く依存しており、コロイド結晶を今後さらに発展させていくには大いに問題であった。本発明は、このような実情に鑑み、とりわけ、平板状キャピラリー容器とシリング操作による本発明

者等の先の提案に係るコロイド結晶作製技術を前提技術とし、専ら手動操作に頼っていた操作、すなわち、平板状キャピラリー中でコロイド溶液を強く流動させた後、流動を急停止させ、コロイド単結晶を生成させることからなる一連の操作を、技能者の差異によることなく、当業者であればだれでも再現性よく安定して製造することができる実用的な手段を提供しようというものである。

ここに、上記流動の急停止の意義に言及すると、流動の減速過程で発生する弱い剪断流動の状態が継続することは、生成するコロイド結晶に欠陥を導入する結果となる場合がある。従って、強い流動と急停止が重要であり、この急激な変化に富んだ激しい動作を再現性良く行う技術を提供することが本発明の重要な鍵である。

#### 課題を解決するための手段

そのため本発明者らにおいてさらに鋭意研究した結果、以下に記載する構成によって、平板状キャピラリー中のコロイド溶液に対して強い流動とその急停止を可能とし、しかも反復再現性のある、効率の良いコロイド結晶の製造を可能とする有力な解決手段を見いだしたものである。本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、その構成は以下のとおりである。

(1) 圧縮気体を制御することによって圧縮気体パルスを発生させ、該パルスを平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器に導き、該パルスの与える圧力変動を駆動力として用いることにより、該平板状キャピラリー中のコロイド溶液に流動とその急停止の運動を与え、それによって単結晶性の良いコロイド結晶を形成させることを特徴とする、コロイド結晶の作製方法。

(2) 前記単結晶性の良いコロイド結晶を形成させる工程に続き、形成したコロイド結晶をゲル化するゲル化工程を施すことを特徴とする単結晶性の良いコロイド結晶ゲルの作製方法。

(3) 圧縮気体供給手段と、その圧縮気体を短時間の気体パルスとして出力する気体パルス形成手段と、コロイド結晶を形成する平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器とを有してなるコロイド結晶作製装置。

(4) 圧縮気体供給手段と、その圧縮気体を短時間の気体パルスとして出力する気体パルス形成手段と、コロイド結晶を形成する平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器およびゲル化促進手段とを有してなるコロイド結晶ゲル作製装置。

ここに、圧縮気体パルスは、大気圧よりも高圧力に圧縮した気体を溜めた圧力タンク、あるいは既設設備に設けられた圧縮気体供給口などから、比較的短時間

の一定時間だけメカトロニクス手段、すなわち機械的電気的制御手段によって常に正確に放出される気体をして圧縮気体パルス、あるいは、気体パルスと定義し、変動幅の大きい手動によるものとは区別する。パルスという言葉は、前記放出される気体が作用する部分の圧力が、気体が放出されることで一時的に短時間一定の高圧力状態になり、その前後に一定の圧力変動が与えられるので、これを表現するために使用している。すなわち、本発明ではキャピラリー空間のコロイド溶液に作用する圧力が、図面又は明細書中に示されているような圧縮気体制御機構により、正確な時間、正確な量だけ放出される気体によって一定時間一時的に正確な圧力値に高圧になることを指すものである。

このような圧力変動は手動によって実現することは可能であるが、例えば、手動でシリンジを操作する場合においても、コロイド溶液に作用する圧力は一時的に高圧になるが、このような手動による場合、圧力の設定や持続時間等は所定の値に設定する手段を備えているものではなく、あくまでも操作者の技能に依存し、その都度変動し、正確さ、再現性に欠けることから、このような場合は不適当で該当せず、これとは区別される。

使用する気体の種類としては、使用されるコロイド溶液に対して好ましくない反応や、選択的に吸収される気体については排除されるべきであるが、通常水や化学的に安定な有機溶媒を分散液とするコロイド溶液に対して圧力を発生するのが目的であるので、気体の種類は基本的には限定されることはない。経済性や安全性の観点から、しいてあげるとすれば具体的には空気、窒素、アルゴンなどを挙げることができるが、これら気体に限定されることは縷々述べるまでもないと思量される。空気であれば空気圧縮機（通常、コンプレッサーと呼ばれる）により8気圧くらいまでの圧力の圧縮空気が得られ、気体パルスをつくるための一次圧力源として用いることができる。また、窒素やアルゴンはガスボンベの形で購入することができる。ガスボンベは150気圧くらいが標準であるので、減圧弁で数気圧程度に減圧し、これを気体パルス作製の一次圧力源とすることが好ましい。あるいは、工場や実験室に設備された圧縮空気供給口、窒素供給口などを一次圧力源とすることもできる。

前記一次圧力源から気体パルスを発生する方法としては、これらの一次圧力源より耐圧配管により圧縮気体をレギュレータ（減圧弁、あるいは、圧力調整弁とも呼ぶ）に導き圧力を所望の圧力まで落として一定値に設定し、常時閉型の電磁弁を一時的に開に作動することによって、気体を短時間放出することによって、容易に気体パルスを発生させることができる。その場合、電磁弁の開放の時間間隔をタイマー等適宜手段で制御することによって、正確な時間間隔のパルスをつくることができる。

図1に空気圧縮機により空気圧タンクに溜めた空気を一次圧力源として使用

する場合の基本的な圧力回路図の例を示す。コンプレッサーと空気圧タンクの部分を上記の他の一次圧力源に置き換えることができる。図2のレギュレータ、あるいは、電磁弁に相当する機素については、これを正確に制御する制御機構も含め市販されている。例えば、電磁弁の開閉を電子回路で制御して正確な時間間隔で行う機器が市販されている。これらの機器を求めて、組み立て、圧縮氣体制御機構を構築し氣体圧力を所定の圧力値になるよう調整することによって圧縮氣体パルス発生装置を容易に設計することができる。

前記圧力回路によって発生される氣体パルスの圧力変化は、図2に典型例を示すように、昇圧部、一定圧力部、降圧部からなる。昇圧部は電磁弁が閉から開になったときの圧力変化であり、一定圧力部は電磁弁が開状態で維持されている間の圧力であり（レギュレータの設定圧力値）、降圧部は電磁弁が開から閉になったときの圧力変化である。この氣体パルスによって駆動されるコロイド溶液の流れは、図2の圧力形状に対応して、昇圧部で流れが開始し、一定圧力部で最も強い流れが形成され、降圧部で流れが停止させられる。電磁弁の開閉によって決まる昇圧部と降圧部の時間幅は、通常は百分の一秒台の非常に短い時間であるので、このため、流れの急停止が容易に実現する。氣体パルスの制御は、上記の一定圧力部の圧力値と継続時間の設定を変えることによって行われる。それらの最適な値は使用するコロイド溶液の粘度、キャピラリーのサイズなどによって変わり、一概には特定することができないが、典型的な値、範囲を示すならば、圧力値（大気圧を標準としてそれより過剰の圧力）は0.1気圧から1気圧程度である。また、継続時間は0.1秒から10秒程度である。

さらに（4）に記載のゲル化促進手段としては、コロイド溶液に事前に配合する高分子系ゲル化剤がゲル化を開始する手段であればよく、例えば熱的手段あるいは光照射手段等が挙げられる。

#### 発明の効果

これまでのコロイド結晶製作手段は、その何れもかなりの技能が要求され、製作上、再現性の点で問題があった。そのため、コロイド結晶の製作に際しては熟練者に依存せざるを得ない状況にあった。本発明は、熟練者に依存することなくコロイド結晶を再現性よく作製することを可能とするものである。加えて、これまで困難であった自動化を容易に可能とし、工業的に効率の良い生産を可能とするものである。本発明によってコロイド結晶の作製技術が一段と向上することが期待され、その意義は極めて大きい。本発明によってコロイド結晶の利用が高まり、光学分野において新しい技術ツールの提案を促すだけではなく、それ以外の分野に対しても大いに普及し、ひろく産業の発展に寄与するものと期待される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のコロイド結晶作成装置における圧縮氣体パルス発生装置の

圧力回路を示す図である。

第2図は、圧縮気体パルスの圧力変化を示す図である。

第3図は、コロイド結晶作製装置の全体像を示す図である。

第4図は、本発明の方法で作製されたコロイド結晶の生成を示す図（写真）である。図中、1はコンプレッサー、2はチューブ、3は気体パルス制御装置、4はチューブ、5はシリンジ、6は平板状キャピラリー容器、7は液溜めである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の態様を以下図面に基づいて説明する。図3は、コロイド結晶作製装置を構成する全体像を示すものである。圧縮気体の供給手段としてコンプレッサー1を使い、コンプレッサーの出力を、チューブ2を介して気体パルス制御装置3に入力する。気体パルス制御装置としては、出力パルスの最大圧力とパルスの時間幅を設定して出力する装置が市販されている。例えば、武藏エンジニアリング株式会社のエア式ディスペンサコントローラ（例えば、型式ML-606GX）等がある。この出力パルスを、末端にシリンジ5を接続したチューブ4を通して、コロイド結晶が充填された平板状キャピラリー容器6（特開2003-212700号参照）に印加する。

ここで、平板状キャピラリー容器6は平板状キャピラリー部の両端に円筒状の液溜め7（液体試料の流出入口としても働く）が設けられており、気体パルスで圧されて平板状キャピラリー部のコロイド結晶が流動すると共に、液溜めのコロイド結晶の一部が平板状キャピラリー部へ流入して空隙をつくらないようになっている。

あるいは、シリンジ5にコロイド結晶を入れておき、気体パルスの印加により、平板状キャピラリー容器6へのコロイド結晶の充填と流動による単結晶化処理を同時にを行うこともできる。このようにして、短時間の気体パルスの印加により、平板状キャピラリー中には一瞬にして単結晶性の良いコロイド結晶が形成される。

例えば、コロイド結晶として、直径約200nmのポリスチレン粒子が約10%の体積分率濃度で水に分散されたものを使用し、平板状キャピラリーのサイズとしてキャピラリー中の流路の高さ（流路の間隙）0.1mm、幅9mm、長さ70mmの場合で、パルスの最大圧力は0.1気圧から0.2気圧、時間幅は0.5秒から1秒くらいが適切な条件であった。

あるいは、流路の高さ0.2mm、幅9mm、長さ70mmの場合で、パルスの最大圧力は0.2気圧から0.3気圧、時間幅は0.1秒から0.2秒くらいが適切な条件であった。ただし、このような適切なパルス条件はコロイド結晶の状態やキャピラリーのサイズに依存して変わる。

重要な点は、本発明による方法では、最大圧力と時間幅の定量的に精密な調節が容易な圧縮気体パルスを駆動力としているので、若干の試行錯誤によって最適条件を容易に決定することができ、最適条件を見出したなら、高い再現性をもって、操作を繰り返すことができる。なお、これらの操作は操作者がコロイド結晶作製装置に設置された図示外の各種ゲージメーターを確認しながらわざ半自動的操縦によって行うこともできるが、このような操作によって事前に最適な条件を見いだしておきその後は全て自動的にコントロールされるよう自動システムによって行うこともできる。

平板状キャピラリー容器中に形成された単結晶性の良好なコロイド結晶は、容器の口7を封止して、この容器ごと光学素子として利用することができる。ただし、コロイド結晶は流体であるので、このような状態のものは、経時的に変化して結晶状態が劣化しやすい。結晶状態を安定化するためには、この単結晶化処理に引き続き、ゲル化処理を行うが、このため、既に特許出願しているように（特願2003-18546号）、あらかじめコロイド結晶中に高分子モノマー（例えばアクリルアミド）、架橋剤（例えばメチレンビスアクリルアミド）、及び、光重合開始剤（例えばカンファーキノン）を添加しておき、光照射することによりゲル化させる態様がありうる。この場合も、上記と同様に、ゲル化した後、容器の口7を封止して、この容器ごと光学素子として利用することができるが、容器を分解可能に作製しておき、出来上がったコロイド結晶ゲルを取り出して利用することもできる。以上では、光照射によるゲル化の一例を示したが、ゲル化促進手段については特に限定されることはなく、従来公知のゲル化手段、あるいはゲル化促進手段は様々な態様のものが使用することができる。

以下、本発明の装置を使用してコロイド結晶を製造するプロセスを具体的に実施例に基づいて説明する。但し、この実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明はこれに限定されることはない。

#### 実施例1：

コロイド溶液として、粒径が198nmのポリスチレン粒子（Duke Scientific社製、製品番号5020B）が、体積分率における粒子濃度が約10%で水に分散した状態のものを用意し、これをバイアル瓶中でイオン交換樹脂（Biō-Rad社製、製品番号AG-501X-8（D））と共に存させることによって十分に脱塩処理し、コロイド結晶状態にせしめた。このコロイド結晶状態をとるコロイド溶液を、平板状キャピラリーのサイズとしてキャピラリー中の流路の高さ（流路の間隙）0.1mm、幅9mm、長さ70mmの結晶作製容器を有してなる上記装置を使用して、パルス圧力=0.15気圧、パルス継続時間=0.5秒として流動処理し、石英ガラス製の平板状キャピラリー中に単結晶性の高いコロイド結晶を形成させた。

得られたコロイド結晶を白色光（蛍光灯）によって照明し、キャピラリーの基板面と平行な格子面からの Bragg 反射光を捉える条件にて撮影した写真を図 4 に示す。ここで、写真撮影の条件は、キャピラリー基板面であるガラス面からの光の反射を防ぎコロイド結晶からの Bragg 反射光を鮮明に撮影するために、コロイド結晶の入ったキャピラリーセル全体を水の入ったシャーレに浸け、上部に  $5.0 \times 5.0 \times 7.0$ . 7 mm のガラス製直角プリズムを置いている。この図（写真）からわかるように、白色光で照射されたキャピラリー中のコロイド結晶は、Bragg 反射条件を満たす赤色の単一の色（図面では白い帯状を呈している部分）に光っている。結晶の色は、照明光の角度と撮影角度を変えることにより、Bragg 反射条件に従って変わるが、いずれの場合も、試料のほぼ全面が単色で均一に光っていた。このことは、コロイド結晶の全域で単結晶性が高いことを物語っている。このコロイド結晶の作製は、上記装置を使い本例以外にも幾つかのサンプルについて実施した。その結果、何れも本例と同様に、優れた単結晶状態が確認された。すなわち、本発明の有効性を充分に証明しているものである。

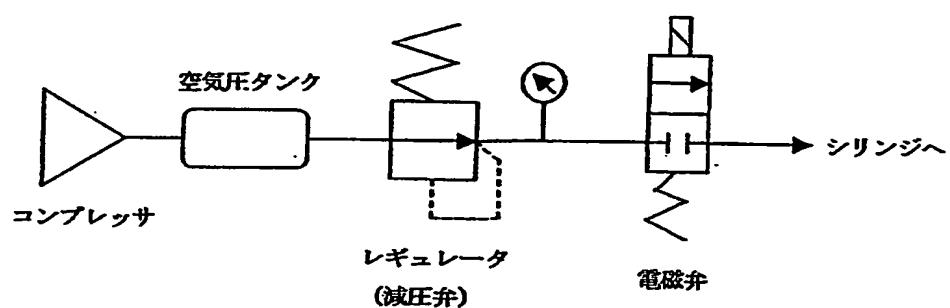
#### 産業上の利用可能性

近年、コロイド結晶に関心が集まっているが、コロイド結晶を製造する手段は、充分なものでなかった。その製作に際しては、特別の技能を有する者によって支えられ、再現性のある量産化可能な手段は確立していなかった。そのため、コロイド結晶の利用と研究開発には、常に熟練者に依存せざるを得ず、良質なコロイド結晶を安価に得ることが困難で、コロイド結晶の利用と発展を阻害する要因となっていた。本発明は、熟練者に依存することなくコロイド結晶を再現性よく作製することを可能とするものである。加えて、これまで困難であった自動化を容易に可能とし、工業的に効率の良い生産を可能とするものである。本発明によってコロイド結晶の作製技術が一段と向上することが期待され、その意義は極めて大きい。本発明によってコロイド結晶の利用が高まり、光学分野において新しい技術ツールの提案を促すだけではなく、それ以外の分野に対しても大いに普及し、ひろく産業の発展に寄与するものと期待される。

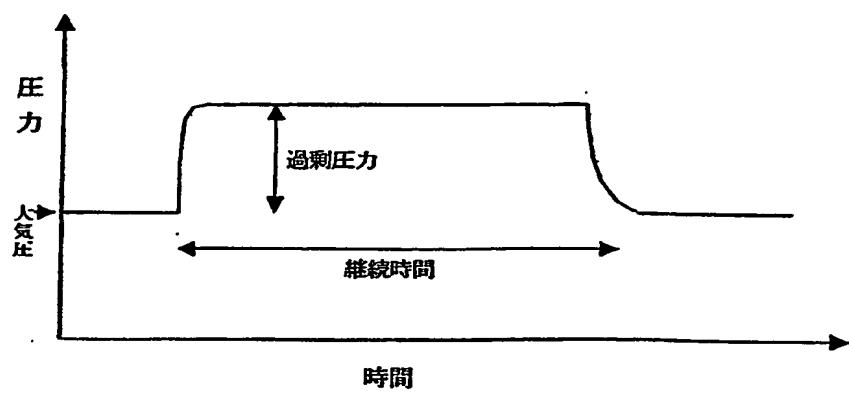
## 請求の範囲

1. 圧縮気体を制御することによって圧縮気体パルスを発生させ、該パルスを平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器に導き、該パルスの与える圧力変動を駆動力として用いることにより、該平板状キャピラリー中のコロイド溶液に流動とその急停止の運動を与える、それによって単結晶性の良いコロイド結晶を形成させることを特徴とする、コロイド結晶の作製方法。
2. 前記単結晶性の良いコロイド結晶を形成させる工程に続き、生成したコロイド結晶をゲル化させるゲル化工程に付することを特徴とする単結晶性の良いコロイド結晶ゲルの作製方法。
3. 圧縮気体供給手段と、その圧縮気体を短時間の気体パルスとして出力する気体パルス形成手段と、コロイド結晶を形成する平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器とを有してなるコロイド結晶作製装置。
4. 圧縮気体供給手段と、その圧縮気体を短時間の気体パルスとして出力する気体パルス形成手段と、コロイド結晶を形成する平板状キャピラリー部を有するコロイド結晶作製容器およびゲル化促進手段とを有してなるコロイド結晶ゲル作製装置。

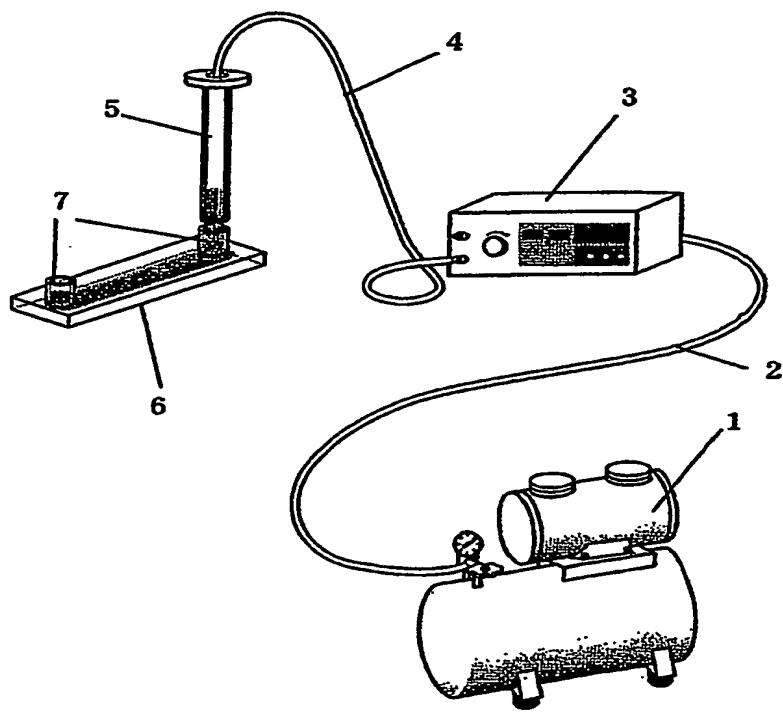
F i g. 1



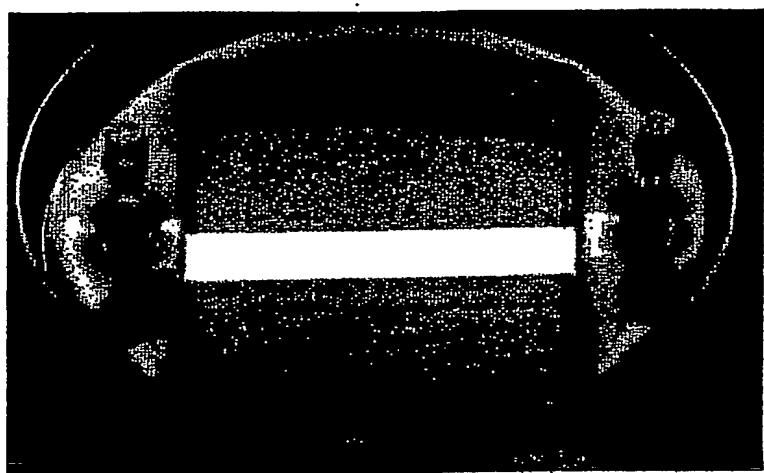
F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4



4 / 4